

4. W2099-01

METHOD FOR TREATING FLUORINE-CONTAINING WASTE WATER

Patent number: JP2003305458
Publication date: 2003-10-28
Inventor: SHIMIZU KAZUHIKO
Applicant: ORGANO KK
Classification:
 - international: **B01D9/02; C02F1/28; C02F1/56; C02F1/58; B01D21/01; B01D9/00; C02F1/28; C02F1/54; C02F1/58; B01D21/01; (IPC1-7): C02F1/28; B01D9/02; B01D21/01; C02F1/56; C02F1/58**
 - european:
Application number: JP20020115019 20020417
Priority number(s): JP20020115019 20020417

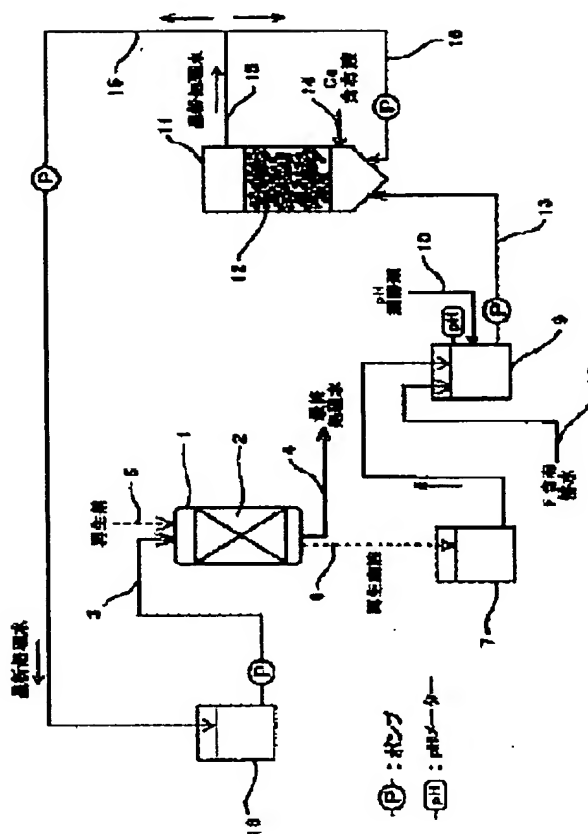
Report a data error here

Abstract of JP2003305458

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating waste water containing fluorine by using a fluorine adsorption treatment and a crystallization treatment so as to recover calcium fluoride of high purity and to reduce the frequency for regeneration of the fluorine adsorbent.

SOLUTION: The adsorption treatment of fluorine by adsorbing the fluorine in fluorine-containing water to be treated to a fluorine adsorbent to generate finally treated water is characterized in that: the fluorine adsorbent used in the fluorine adsorption process is regenerated by a regenerating agent to produce a regeneration waste liquid containing fluorine; the regeneration waste liquid is mixed with fluorine-containing waste water to prepare mixed waste water; the pH of the mixed waste water is controlled to the range where the SS component does not substantially crystallize; the mixed waste water and a calcium-containing liquid are supplied to a crystallization tank to carry out crystallization treatment to produce calcium fluoride pellets and crystallized water; and the crystallized water is supplied as the fluorine-containing water to be treated to the fluorine adsorption treatment. Calcium fluoride of high purity can be recovered by the above method even when the regeneration waste liquid of the fluorine adsorbent is treated.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-305458

(P2003-305458A)

(43) 公開日 平成15年10月28日 (2003. 10. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 2 F 1/28		C 0 2 F 1/28	L 4 D 0 1 5
B 0 1 D 9/02	6 0 1	B 0 1 D 9/02	6 0 1 A 4 D 0 2 4
	6 0 2		6 0 2 E 4 D 0 3 8
	6 0 6		6 0 6
	6 0 8		6 0 8 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-115019(P2002-115019)

(22) 出願日 平成14年4月17日 (2002. 4. 17)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 清水 和彦

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

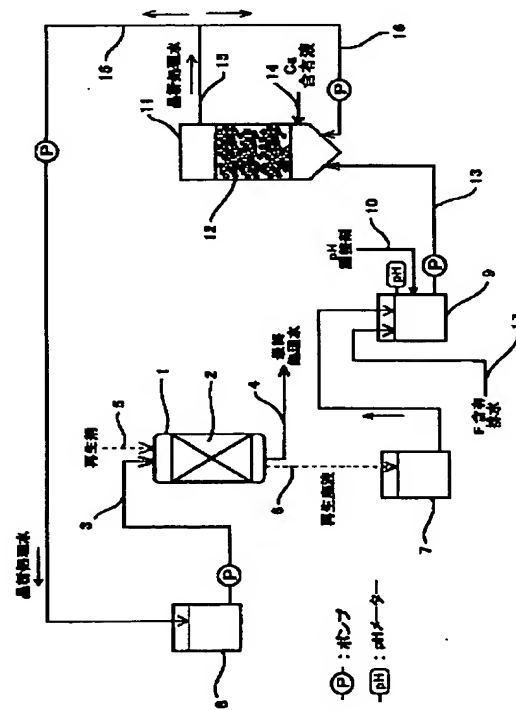
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素吸着処理および晶析処理を使用する、フッ素を含む排水の処理方法であって、高純度のフッ化カルシウムを回収できると共に、フッ素吸着剤の再生頻度を低減させる排水の処理方法を提供する。

【解決手段】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該混合排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とするフッ素含有排水の処理方法。該方法により、フッ素吸着剤の再生廃液を処理する場合であっても、高純度のフッ化カルシウムを回収できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、

前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該再生廃液とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、

該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法。

【請求項2】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、

前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該混合排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、

該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法。

【請求項3】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、

前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、

該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、

該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法。

【請求項4】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、

前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、

該固液分離処理水をフッ素含有排水と混合して、排水含有固液分離処理水を調製し、該排水含有固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を

生じさせ、

該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法。

【請求項5】 フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、

前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、

該混合排水を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、

該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、

該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

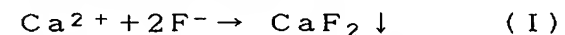
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素を含む排水から、フッ素を高純度のフッ化カルシウムとして回収し、さらにフッ素が低減された処理水を生じさせる、フッ素含有排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】工場などからの排水の水質については厳しい制限がなされているが、その規制は年々厳しくなる傾向にある。電子産業（特に半導体関連）、発電所、アルミニウム工業などから排出される排水中には、近年厳しい排水基準が設けられているフッ素が含まれている場合が多い。このため、フッ素を排水から効率良く除去することが求められており、そのための従来技術の1つとして晶析除去法が知られている。

【0003】フッ素の晶析除去法としては、フッ素を含む排水に、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）をはじめとするカルシウム化合物を添加し、式（I）に示されるように、難溶性のフッ化カルシウムを生じさせることを基本とする。



特願昭59-63884号（特開昭60-206485号）には、フッ素とカルシウムを含有する種晶を充填した反応槽にフッ素含有排水をカルシウム剤と共に導入して、種晶上にフッ化カルシウムを析出させる、いわゆるフッ化カルシウム晶析法が開示されている。この晶析法においては、一般的に、反応槽の底部から排水を導入し、種晶を流動化させながら上向流で通水して処理を行い、必要に応じて反応槽からの流出水を循環している。この方法によると、フッ素含有量が低減された処理水を

得ることができるだけでなく、析出するフッ化カルシウムをペレットとして比較的高純度で回収でき、用途に応じてこれを再利用することも可能である。

【0004】上述の様な晶析反応においては、晶析反応槽内で、晶析用薬液中のカルシウムとフッ素との存在割合が、晶析化合物の溶解度における過飽和条件の、液中に核が存在しなければ晶析反応を起こさない準安定域に制御されることが要求される。晶析反応装置としては、従来の、公知の晶析反応装置が使用可能であり、具体的には、晶析処理により得られる処理水を晶析反応槽に循環することによって、晶析反応槽内のカルシウムとフッ素濃度を、晶析反応槽への注入濃度よりも低く（例えば、 $F=50\sim200\text{mg/L}$ 、 $Ca=200\sim1000\text{mg/L}$ ）して、上記準安定域で晶析反応が行われる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のような晶析反応では、条件にもよるが、 10mg F/L 程度までフッ素が低減された晶析処理水を得ることが可能である。しかし、例えば、純水製造用の原水として該晶析処理水を使用する場合のように、最終処理水として、より低いフッ素濃度が求められ、上記 10mg F/L 程度のフッ素濃度では、充分でない場合には、晶析処理水からさらにフッ素を除去する処理が必要となる。このような場合に使用される手段の1つとして、フッ素を特異的に吸着する、フッ素吸着剤が知られている。フッ素吸着剤で晶析処理水中のフッ素を吸着処理することにより、処理後のフッ素濃度が 1mg F/L 以下となるような、フッ素濃度が顕著に低減された処理水を得ることが可能である。フッ素吸着剤は、フッ素が低減された処理水を調製する場合に、非常に有効な手段であり、また、使用によりフッ素吸着能が低下しても、再生剤によりフッ素吸着能を回復させることができるという利点もある。

【0006】ここで、フッ素吸着剤を再生する場合には、フッ素を高濃度で含む再生廃液が生じるので、これを如何に処理するかが問題となる。再生廃液は、フッ素を高濃度に含有するため、上述のような晶析処理に供することにより、フッ素をフッ化カルシウムペレットとして回収し、フッ素が低減された処理水を生じさせることが考えられる。しかし、晶析処理水をはじめとするフッ素吸着被処理水をフッ素吸着剤で処理するような場合には、該フッ素吸着被処理水に含まれる、フッ素以外の元素を含んで構成される、難溶性化合物、金属などの浮遊物質（SS）並びにイオン等がフッ素吸着剤にトラップされ、再生処理によりこれが溶出されて再生廃液に含まれる場合がある。

【0007】これら、フッ素以外の元素に由来するイオン、金属、難溶性化合物等の成分が再生廃液に含まれる場合に、該再生廃液をそのまま通常の条件で晶析処理すれば、フッ化カルシウムペレット中に、これら元素か

らなる成分が混入し、ペレット中のフッ化カルシウム含有率が低下し、該ペレットを再利用する場合に問題となる。また、上記成分の混入により、フッ化カルシウムのペレット強度が低下し、晶析反応槽内の上向流による流動でペレットが摩耗して微細粒子が形成され、処理水質の悪化をもたらすという問題もある。また、上記成分の存在は、晶析処理水中のフッ素含有量の増加を招くという問題もある。一般的には、フッ素のみを含有し、上述の様な共存成分を含まない排水については、晶析処理によって、 10mg F/L 程度までフッ素濃度を低減できる。しかし、上述のような共存成分がイオン、金属、化合物などの形態で存在する場合には、その含有量によっては、上記水準までフッ素を除去することができなくなる。

【0008】従って、フッ素吸着剤の再生廃液を処理する場合における上記問題点を解決しなければ、フッ素含有排水からフッ素を除去する手段の1つとして、フッ素吸着剤を用いるのは実用的とはいえない。特に、半導体工場等から排出されるような、フッ素を含む排水から、フッ化カルシウムを高純度、高回収率で回収して、フッ化カルシウムの廃棄物を出すことなく再利用し、かつ、処理水を純水製造の原料として利用できる程度にまで処理するのは困難となる。

【0009】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、フッ素吸着処理および晶析処理を用いて、フッ素を含む排水から、フッ素を高純度のフッ化カルシウムとして回収すると共に、フッ素が高度に低減された最終処理水を得ることができ、さらにフッ素吸着剤の再生頻度を低減することができる、フッ素含有排水の処理方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は請求項1として、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該再生廃液とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法を提供する。本発明は請求項2として、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該混合排水とカルシウム含

有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法を提供する。本発明は請求項3として、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法を提供する。本発明は請求項4として、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水をフッ素含有排水と混合して、排水含有固液分離処理水を調製し、該排水含有固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法を提供する。本発明は請求項5として、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理において、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせ、該再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水として、前記フッ素吸着処理に供することを特徴とする、フッ素含有排水の処理方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、フッ素含有被処理水のフッ素をフッ素吸着剤に吸着させて、最終処理水を生じさせるフッ素吸着処理が行われ、前記フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理して、フッ素を含む再生廃液を生じさせる処理が行われる。本発明における「フッ素含有被処理水」とは、フッ素吸着処理に供される、フッ素を含有する水をいい、その由来、調製方法などは本発明の各態様により異なるが、具体的には、晶析処理水をフッ素含有排水と混

合したものの、または晶析処理水であり、これらについては後に詳述される。

【0012】本発明の方法に使用されるフッ素吸着剤は、フッ素含有被処理水中のフッ素を吸着することができ、特に、フッ素を特異的に吸着することができる吸着剤である。該フッ素吸着剤は、フッ素を吸着できるものであれば、任意の材質から構成されることができ、例えば、金属元素を金属として、および／または金属酸化物などの化合物として、母体上に吸着または担持した吸着剤であっても良く、この場合にフッ素吸着剤に含まれる金属元素としては、フッ素を吸着できる金属元素であれば特に限定されるものではないが、好ましくは、ハフニウム、チタン、ジルコニウム、鉄、アルミニウム、並びに、セリウム等のランタノイド類が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、フッ素吸着剤の母体としては、上記金属元素を担持、吸着等できるものであれば特に限定されるものではない。理論に拘束されるのは望まないが、金属元素を含むフッ素吸着剤においては、含まれる金属および／または金属化合物等が被処理水中のフッ素と錯化合物を形成することにより、フッ素を吸着するものと考えられている。フッ素吸着剤としては、任意の、市販のフッ素吸着剤を使用することができ、例えば、ジルコニウム系吸着剤、セリウム系吸着剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0013】フッ素吸着剤のフッ素吸着能は、フッ素含有被処理水のpHに応じて変化し、酸性域でフッ素吸着能が高い。よって、フッ素吸着処理に供されるフッ素含有被処理水は、好ましくは、pH2～5、より好ましくは、pH3～4の範囲に調整され、フッ素吸着処理に供される。上述のような、フッ素含有被処理水のpHの調整は、該フッ素含有被処理水にpH調整剤を添加することにより行うことができ、使用可能なpH調整剤としては、pHを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。また、添加の態様は特に限定されるものではないが、フッ素吸着塔の前段にフッ素含有被処理水を貯留する、フッ素吸着被処理水貯留槽を設け、該フッ素吸着被処理水貯留槽にpH調整剤を添加することによりpHを調整し、pH調整後のフッ素含有被処理水をフッ素吸着塔に導入するような態様が可能である。

【0014】本発明においては、フッ素含有被処理水がフッ素吸着剤で吸着処理されることにより、該フッ素含有被処理水中のフッ素がフッ素吸着剤に吸着され、フッ素が低減された最終処理水が得られる。本発明の方法においては、最終処理水中のフッ素濃度は、好ましくは、8mg F/L以下、より好ましくは、3mg F/L以

下、さらにより好ましくは、 1 mg F/L 以下まで低減可能である。吸着処理の態様としては、フッ素含有被処理水に含まれるフッ素が、フッ素吸着剤に吸着されるのであれば、任意の方法でフッ素含有被処理水とフッ素吸着剤とを接触させ、フッ素吸着処理を行うことが可能である。例えば、フッ素吸着剤をフッ素吸着塔に充填して、該フッ素吸着塔にフッ素含有被処理水を連続的に、または断続的に通水する態様であっても良いし、吸着処理槽にフッ素含有被処理水を貯留し、そこにフッ素吸着剤を添加することにより、バッチでフッ素吸着処理するような態様も可能であって、特に限定されるものではない。連続的に処理可能であるとの観点から、フッ素吸着処理としては、フッ素吸着剤が充填されたフッ素吸着塔にフッ素含有被処理水を通水する態様が好ましい。

【0015】本発明の方法においては、フッ素吸着処理に使用されたフッ素吸着剤は再生剤で再生処理され、その結果、フッ素を含む再生廃液が生じる。再生処理は、フッ素吸着剤のフッ素吸着能の低下に応じて随時行われれば良く、例えば、フッ素含有被処理水の処理水量、最終処理水中のフッ素濃度、処理時間など、任意のパラメータを指標として行うことができ、その頻度は特に限定されるものではない。最終処理水は一定以下のフッ素濃度であることが要求される場合が多いので、最終処理水に要求されるフッ素濃度の限界となった場合にフッ素吸着処理を停止し、再生処理を行うことが好ましく、このような場合の最終処理水中のフッ素濃度としては、好ましくは、 8 mg F/L 、より好ましくは、 3 mg F/L 、さらにより好ましくは、 1 mg F/L が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】再生処理に使用可能な再生剤としては、塩酸などの酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを含有する溶液を使用することが可能である。酸、アルカリの濃度としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $0.1\sim10$ 重量%、より好ましくは、 $0.1\sim1$ 重量%である。再生方法は、フッ素を吸着したフッ素吸着剤に再生剤を接触させることにより、吸着されたフッ素を脱離させることができるのであれば、任意の態様で行うことが可能である。例えば、フッ素吸着剤が充填されたフッ素吸着塔が使用される場合には、再生剤を該フッ素吸着塔に通水させることにより、再生処理を行うことが可能である。他の態様としては、使用されたフッ素吸着剤と再生剤とをバッチで混合して再生させることも可能である。

【0017】本発明の方法では、フッ素吸着処理で使用されたフッ素吸着剤を再生剤で再生処理することにより、フッ素を含む再生廃液が生じる。フッ素吸着剤は再生剤で再生処理されることにより、吸着されていたフッ素が脱離するだけでなく、フッ素以外の元素を含む成分が脱離し、イオン、金属、難溶性化合物等として再生廃液中に含まれる。例えば、フッ素吸着処理で処理される

フッ素含有被処理水がSSを含む場合には、吸着処理により該SSがフッ素吸着剤に吸着され、再生処理により、吸着されたSSが脱離して、再生廃液中に含まれる場合がある。また、フッ素以外の元素がイオンの形態でフッ素吸着剤に吸着し、これが再生処理で脱離して再生廃液中に含まれる場合もある。すなわち、再生廃液には脱離したフッ素の他に、その他の元素がイオンとして溶解された状態で、また金属、難溶性化合物等をはじめとするSSとして含まれる場合がある。

【0018】本発明の方法においては、再生廃液は、そのpHを調整した後、続いて晶析処理に供され、さらに、晶析処理により得られる晶析処理水が前記フッ素吸着処理に供される。再生廃液が処理されるこのプロセスのいずれかの段階において、フッ素含有排水が該プロセスに導入され、再生廃液と共に処理されることにより、本発明におけるフッ素含有排水の処理が達成される。具体的には、本発明の第1の態様においては、再生廃液のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該再生廃液とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、フッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供することにより、フッ素含有排水の処理が行われる。また、本発明の第2の態様においては、再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水のpHをSS成分が実質的に析出しない範囲に調整し、該混合排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供することにより、フッ素含有排水の処理が行われる。

【0019】これら、第1と第2の態様は、晶析処理の対象となる溶液、すなわち、第1の態様においては「再生廃液」、第2の態様においては、再生廃液をフッ素含有排水と混合することにより調製される「混合排水」のpHを、SS成分がこれらの溶液中で実質的に析出しないような範囲に調整することを特徴とする。本発明者は、上記再生廃液または混合排水を処理するに際し、SS成分がこれらの液中で析出している、もしくは析出する場合に、これらをそのまま晶析処理したのでは、晶析処理におけるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウム含有率が低下すると共に、晶析処理水中のフッ素濃度も上昇し、それに伴い、フッ素吸着処理に使用されるフッ素吸着剤の再生頻度も上昇するという問題が生じることを見出した。そして、本発明者は、かかる問題を解消可能な条件を検討し、上記「再生廃液」または「混合排水」のpHを、SS成分がこれらの液中で実質的に析出しないような範囲に調整することにより、これらの問題を解消できることを見出した。本明細書においてSS成分の「析出」とは、前記「再生廃液」または

「混合排水」中で、金属および／または難溶性化合物を含むSS成分が形成され、これら液中で該SS成分が存在することをいう。また、「実質的に析出しない」とは、本発明においては、pHの調整は、SSが完全に析出しないような範囲まで行われることを必要とするのではなく、本発明の効果を奏する程度にまでSS成分が析出しないような範囲まで行われれば良いことを示すものである。SS成分が実質的に析出しないとは、好ましくは、液中でのSS成分が10mg/L以下、より好ましくは5mg/L以下の状態である。第1および第2の態様において、晶析処理前の「再生廃液」または「混合排水」に要求されるpHの範囲としては、SS成分がこれら「再生廃液」または「混合排水」中で実質的に析出しないpHであれば良く、好ましくは、pH5以下であり、より好ましくはpH3以下である。SS成分を構成する元素の違いにより、SS成分が実質的に析出しないpHの範囲は変動するが、上述のようなpHの範囲であれば、一般的に使用されるフッ素吸着剤に対応することが可能である。なお、各種元素についての、「再生廃液」または「混合排水」中でSSとして実質的に析出しないpHとしては、例えば、これらに限定されるものではないが、SSを構成する元素がFeの場合には、好ましくはpH5以下であり、より好ましくはpH4以下である。SSを構成する元素がZrまたはSeの場合には、好ましくはpH7以下であり、より好ましくはpH5以下である。SSを構成する元素がAlの場合には、好ましくはpH6以下であり、より好ましくはpH5以下である。

【0020】pHを上述のような所定の範囲に調整するために、必要な場合にはpH調整剤が再生廃液または混合排水に添加され、pHの調整が行われる。pH調整剤としては、pHを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。pHの調整は、「再生廃液」または「混合排水」が晶析反応槽に供給される前であれば、任意の態様で行うことが可能である。再生廃液が晶析反応槽に供給される本発明の第1の態様においては、晶析反応槽に供給される再生廃液のpH、フッ素濃度等を一定にすることにより、晶析反応の制御が容易になるとの観点から、再生廃液を再生廃液貯留槽に貯留し、該再生廃液貯留槽にpH調整剤を添加して再生廃液のpHを調整するのが好ましいが、他の方法でpHを調整することも可能である。

【0021】また、混合排水が晶析反応槽に供給される本発明の第2の態様においては、pHの調整方法としては、再生廃液を再生廃液貯留槽に貯留し、該再生廃液貯留槽にpH調整剤を添加して再生廃液のpHを調整した

後に、フッ素含有排水と混合して、pHが所定の範囲内である混合排水を調製し、これを晶析反応槽に供給する態様、および、再生廃液貯留槽に貯留された再生廃液とフッ素含有排水とをpH調整槽に供給して該混合排水を調製し、該混合排水を貯留するpH調整槽にpH調整剤を添加して、混合排水のpHを調整する態様が好ましいが、これらに限定されるものではなく、他の方法でpHを調整することも可能である。

【0022】また、本発明者は、上述の第1と第2の態様のような再生廃液のpHの調整だけでなく、再生廃液を晶析処理に供する前に、あらかじめ固液分離処理することにより、上記問題を解消できることも見出した。すなわち、本発明の他の態様では、再生廃液は固液分離処理された後、続いて晶析処理され、さらに、晶析処理により得られる晶析処理水がフッ素吸着処理に供される。再生廃液が処理されるこのプロセスのいずれかの段階において、フッ素含有排水が該プロセスに導入され、再生廃液と共に処理されることにより、本発明におけるフッ素含有排水の処理が達成される。具体的には、本発明の第3の態様においては、再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有排水と混合したものを、フッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供することにより、フッ素含有排水の処理が行われる。また、本発明の第4の態様においては、再生廃液を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水をフッ素含有排水と混合して、排水含有固液分離処理水を調製し、該排水含有固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水をフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供することにより、フッ素含有排水の処理が行われる。また、本発明の第5の態様においては、再生廃液をフッ素含有排水と混合して混合排水を調製し、該混合排水を固液分離処理して固液分離処理水を生じさせ、該固液分離処理水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給して晶析処理を行い、フッ化カルシウムペレットおよび晶析処理水を生じさせ、該晶析処理水を前記フッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供することにより、フッ素含有排水の処理が行われる。これら、第3、第4および第5の態様は、再生廃液が晶析処理される前に、あらかじめ固液分離処理されることを特徴とする。すなわち、第3の態様においては、再生廃液を固液分離処理して得られる「固液分離処理水」、第4の態様においては、前記固液分離処理水をフッ素含有排水と混合することにより調製される「排水含有固液分離処理水」、第5の態様においては、再生廃液をフッ素含有排水と混合して得られる「再生排水」を固液分離処理して得られる「固液分離処理

水」が晶析処理に供される。

【0023】本発明の第3、第4および第5の態様において行われる固液分離処理では、再生廃液中に存在する固形分が固液分離され、再生廃液中の固形分が低減された固液分離処理水が得られる。再生廃液中に存在する固形分としては、フッ素吸着被処理水由来の成分からなるSS等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、固液分離処理条件によっては、再生廃液中に溶存している状態の、SSを形成し得る元素を、金属および／または難溶性化合物として固液分離することも可能である。これらの態様における固液分離処理としては、本発明の目的に反しない限り、任意の、公知の方法を用いることが可能であり、例えば、再生廃液中の固形分を沈殿分離する沈殿処理、凝集剤を添加して固形分を凝集沈殿分離する凝集沈殿処理、砂ろ過装置を用いて固形分を汙別する砂ろ過処理、精密ろ過膜を用いて固形分を汉別する精密ろ過膜処理等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、これらの複数の処理を組み合わせ合わせて固液分離処理することも可能である。さらに、これらの処理方法に使用される装置、処理条件などは、特に限定されるものではなく、公知の、通常の態様のものを適用することが可能である。

【0024】固液分離処理が行われる際の再生廃液のpHは、再生廃液中に溶存している、SSを形成し得る元素を、難溶性化合物として固液分離させることができるpHであるのが好ましく、より好ましくは、pH6以上であり、さらにより好ましくは、pH7〜10である。固液分離処理におけるpHの調整に使用されるpH調整剤としては、固液分離処理における再生廃液のpHを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0025】固液分離処理の1態様である凝集沈殿処理は、再生廃液に凝集剤を添加して行われるが、凝集剤の添加により固形分の分離効率を向上させるとの観点から、凝集剤を使用しない凝集処理よりも好ましい。凝集沈殿処理に使用される凝集剤の例としては、ポリ塩化アルミニウム(PAC)、硫酸バンド、塩化第2鉄、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄をはじめとする無機凝集剤が挙げられる。これら、無機凝集剤を再生廃液に添加して凝集沈殿処理を行うことにより、金属、難溶性化合物などのSSを含む固形分が、無機凝集剤から形成される水酸化物、炭酸塩等のフロックと共沈して凝集沈殿が促進される。また、凝集沈殿処理で使用される凝集剤としては、上記無機凝集剤だけでなく、カチオン系高分子凝集剤、アニオン系高分子凝集剤、ノニオン系高分子凝集剤をはじめとする有機高分子凝集剤も挙げられ、該有機高分子

凝集剤を単独で、または無機凝集剤と併用して使用することも可能である。無機凝集剤と高分子凝集剤は併用されるのが好ましい。無機凝集剤と高分子凝集剤が併用される場合には、これら凝集剤は任意の順序で適用可能であるが、再生廃液に無機凝集剤が添加された後に、高分子凝集剤が添加されることが好ましい。凝集沈殿処理における再生廃液のpH調整は、凝集剤の添加前に行われても良いし、凝集剤の添加と同時にであっても良いし、凝集剤添加後であっても良い。好ましくは、あらかじめ溶存している、SSを形成し得る元素を難溶性物質に転化させるとの観点から、凝集沈殿処理における再生廃液のpHの調整は凝集剤の添加前に行われ、この場合、pH調整槽を設け、該pH調整槽でpHを調整することができる。

【0026】凝集沈殿処理においては、再生廃液中に存在する固形分、および凝集沈殿処理中に形成される難溶性化合物等の固形分が汚泥として分離され、固形分が低減された固液分離処理水が得られる。また、凝集沈殿処理工程で回収される汚泥には、添加される場合には、無機凝集剤、高分子凝集剤、SS由来のフッ化カルシウム等の難溶性化合物が含まれているので、これを溶解してまたはそのまま再生廃液に添加することにより、フロックの導入による凝集沈殿処理の促進が可能になると共に、無機凝集剤、高分子凝集剤の使用量を低減することも可能になる。

【0027】本発明の第1の態様における、pHが所定の範囲に調整された再生廃液、または本発明の第2の態様における、pHが所定の範囲に調整された混合排水は、次いで、晶析反応槽に供給され、晶析処理が行われる。また、本発明の第3の態様における固液分離処理水、本発明の第4の態様における排水含有固液分離処理水、または本発明の第5の態様における固液分離処理水は、次いで、晶析反応槽に供給され、晶析処理が行われる。晶析処理時には、晶析反応槽にはカルシウム含有液も供給され、これにより、晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させてフッ化カルシウムペレットを形成させ、フッ素が低減された晶析処理水を生じさせる。該晶析処理工程に使用される晶析反応槽、種晶をはじめとする晶析反応装置、また、晶析条件等については、フッ素の晶析除去に使用される公知の、任意の装置、条件を適用することが可能である。

【0028】晶析処理において使用されるカルシウム含有液としては、カルシウムを含んでおり、フッ素を晶析除去できる液であれば、任意のカルシウム化合物を含む液を使用することができる。また、カルシウム含有液を構成する液体媒体としては、本発明の目的に反しない限りは任意の物質が可能であり、好ましくは水である。カルシウム含有液においてカルシウムの供給源となるカルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられるが、これらに限定

されるものではない。得られる晶析処理水のpHが酸性側にシフトし、続いて行われるフッ素吸着処理において、フッ素含有被処理水のpHを酸性に調整するための酸の量が少なく済むという有利な効果も得られることから、好ましくは、カルシウム化合物は塩化カルシウム等カルシウムの中性塩である。カルシウム含有液は、これらカルシウム化合物の1種類から調製されるものであっても良いし、2以上の化合物から調製されるものであっても良い。カルシウム含有液は、カルシウムが完全に液体媒体中に溶解された溶液状態であっても良いし、カルシウム化合物の全部または一部が固体として残存するスラリーの状態でも良い。カルシウム含有液中のカルシウムの濃度は、被処理水中のフッ素濃度およびその他の元素からなる成分の濃度、晶析反応槽の処理能力、循環される晶析処理水量等に応じて適宜設定される。

【0029】本発明の第1および第2の態様においては、再生廃液または混合排水のpHを、SS成分がこれらの溶液中で実質的に析出しないような範囲に調整することにより、晶析処理により生じるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウム含有率を向上させることが可能となる。また、本発明の第3、第4および第5の態様においては、固液分離処理によって再生廃液中に含まれる固形分を固液分離することで、晶析処理により生じるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウム含有率を向上させることが可能となる。本発明の第1、第2、第3、第4および第5の態様の方法において、晶析処理の結果得られるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウムの含有率は、好ましくは、97重量%以上、より好ましくは、98重量%以上である。また、本発明の第1、第2、第3、第4および第5の態様は、晶析処理水中のフッ素濃度をより低減させることも可能にし、これにより、晶析処理に続くフッ素吸着処理に供されるフッ素含有被処理水中のフッ素含有量が低減されるので、フッ素吸着処理に使用されるフッ素吸着剤の再生頻度を低減させることも可能にする。晶析処理水中のフッ素濃度は、処理される再生廃液または混合排水中のフッ素濃度、晶析処理条件、金属元素など共存物質の存在、その種類、濃度等により変動するが、好ましくは、フッ素濃度が20mgF/L以下、より好ましくは、15mgF/L以下、さらにより好ましくは、10mgF/L以下である。

【0030】本発明の第1、第2、第3、第4および第5の態様においては、晶析反応の際の晶析反応槽内のpHが3~11の範囲に維持されるのが好ましい。SS成分がペレット中に取り込まれるのをさらに抑制するという観点から、晶析反応槽内のpHは3~5の範囲に維持されるのがより好ましく、さらにより好ましくは、pHは3.5~4の範囲である。また、晶析反応槽のpHを3~5の範囲に維持することにより、得られる晶析処理水のpHが酸性側に維持されるので、続いて行われるフ

ッ素吸着処理において、フッ素含有被処理水のpHを酸性に調整するための酸の量が少なく済むという有利な効果も得られる。上述のような、晶析反応槽内のpHの調整は、該晶析反応槽内にpH調整剤を供給することにより行うことができ、使用可能なpH調整剤としては、pHを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。pH調整剤の供給方法としては、晶析反応槽にpH調整剤供給手段を設け、該手段から直接に晶析反応槽内にpH調整剤を供給するような態様が可能である。また、他の態様としては、pH調整剤を、晶析反応槽に供給されるカルシウム含有液、再生廃液もしくは混合排水、および/または循環処理水に添加して、これらと共に晶析反応槽内に供給するような態様も可能である。また、晶析反応槽内のpHをモニターするために、任意に、pHメーターを晶析反応槽に設置することができる。また、晶析反応槽内のpHをモニターするために、晶析反応槽から排出される晶析処理水のpHをモニターする態様も可能である。

【0031】本発明の第1の態様においては、晶析処理水はフッ素含有排水と混合され、これがフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供される。このフッ素吸着処理により、晶析処理水中に残存するフッ素およびフッ素含有排水中のフッ素が、フッ素吸着剤に吸着され、フッ素が低減された最終処理水を得ることができる。本発明の第2の態様においては、晶析処理水はフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供される。このフッ素吸着処理により、晶析処理水中に残存するフッ素が、フッ素吸着剤に吸着され、フッ素が低減された最終処理水を得ることができる。本発明の第3の態様においては、晶析処理水はフッ素含有排水と混合され、これがフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供される。このフッ素吸着処理により、晶析処理水中に残存するフッ素およびフッ素含有排水中のフッ素が、フッ素吸着剤に吸着され、フッ素が低減された最終処理水を得ることができる。本発明の第4および第5の態様においては、晶析処理水はフッ素含有被処理水としてフッ素吸着処理に供される。このフッ素吸着処理により、晶析処理水中に残存するフッ素が、フッ素吸着剤に吸着され、フッ素が低減された最終処理水を得ることができる。

【0032】本発明の排水処理方法で処理されるフッ素含有排水は、フッ素を含むものであれば、如何なる由来の排水であっても良く、例えば、半導体関連産業をはじめとする電子産業、発電所、アルミニウム工業などから排出される排水が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の排水処理方法で処理される排水はフッ素以外の元素を含んでいても良く、具体的に

は、リン、ケイ素、金属元素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。排水に含まれることができる金属元素としては、例えば、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Hg、Sn、Pb、Teが挙げられるが、これらに限定されるものではない。排水中に含まれるフッ素は、任意の状態で排水中に存在することが可能である。排水中に溶解しているという観点から、フッ素はイオン化した状態であるのが好ましいが、化合物、金属など排水中に溶解していない状態でも良い。イオン化した状態とは、フッ素イオン (F^-) のように元素がそのままイオン化したもの、また、フッ素を含む化合物がイオン化したもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。排水中に含まれるフッ素については、フッ酸 (HF) および／またはフッ素イオンの形態で存在するのが好ましい。

【0033】図1に、本発明の排水処理方法の第1の態様のフローを示し、これに基づいて本発明を詳述する。ただし、図1のフローは例示であり、本発明はこの態様に限定されるものではない。フッ素吸着装置は、フッ素吸着剤2が充填されたフッ素吸着塔1と、該フッ素吸着塔1にフッ素含有被処理水を供給する被処理水供給ライン3と、フッ素吸着処理されて生じる、フッ素が低減された最終処理水を排出する最終処理水排出ライン4とを具備しており、さらに、該フッ素吸着装置は再生処理のために、再生剤供給ライン5と再生廃液排出ライン6とを具備している。図1の態様においては、被処理水供給ライン3と再生剤供給ライン5、および最終処理水排出ライン4と再生廃液排出ライン6とは別のラインで構成されているが、これらは、それぞれラインの一部を共通するような態様であっても良い。また、図1ではフッ素吸着装置はフッ素吸着塔1を有する態様であるが、フッ素吸着処理可能な装置であれば、フッ素吸着塔に限定されるものではなく、任意の公知の装置を採用することができる。

【0034】再生廃液は再生廃液排出ライン6を介して、再生廃液貯留槽7に移送され、該再生廃液貯留槽7内に貯留される。再生廃液貯留槽7には、pH調整剤を再生廃液貯留槽7に供給するためのpH調整剤供給ライン8が設けられており、このpH調整剤供給ライン8を介してpH調整剤が再生廃液貯留槽7に供給され、再生廃液のpHが所定の範囲に調整される。再生廃液貯留槽7においては、再生廃液のpHの調整が行われるので、図1に示されるようなpHメーターをはじめとするpH測定手段が設けられるのが好ましい。

【0035】再生廃液貯留槽7でpHが調整された再生廃液は、次いで、晶析反応装置で晶析処理される。晶析反応装置は、再生廃液を晶析反応槽11に供給する晶析被処理水供給ライン13と、フッ素が低減された晶析処理水を排出する晶析反応槽11と、カルシウム含有液を

晶析反応槽11に供給するカルシウム含有液供給ライン14とを具備し、晶析処理水を排出する晶析処理水排出ライン15が晶析反応槽11に連結されており、さらに、任意に、該晶析反応槽11から排出される晶析処理水の少なくとも一部を該晶析反応槽11に返送する処理水循環手段とを具備する。晶析反応槽11の内部には晶析処理前に種晶が充填され、該種晶の表面上に、晶析被処理水である再生廃液に含まれるフッ素と、カルシウムとの反応物であるフッ化カルシウムを析出させてフッ化カルシウムペレット12を形成させることにより、フッ素濃度が低下した晶析処理水を排出させる。晶析反応槽11は前記機能を有するものであれば、長さ、内径、形状などについては、任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。

【0036】晶析反応槽11に充填される種晶の充填量は、フッ素を晶析反応により除去できるのであれば特に限定されるものではなく、フッ素濃度、カルシウム濃度、また、晶析反応装置の運転条件等に応じて適宜設定される。晶析反応装置においては、晶析反応槽11内に上向流を形成し、該上向流によってペレット12が流動するような流動床の晶析反応槽11が好ましいので、種晶は流動可能な量で晶析反応槽11に充填されるのが好ましい。種晶は、本発明の目的に反しない限りは、任意の材質が可能であり、例えば、ろ過砂、活性炭、およびジルコンサンド、ガーネットサンド、サクランダム（商品名、日本カートリット株式会社製）などをはじめとする金属元素の酸化物からなる粒子、並びに、晶析反応による析出物であるフッ化カルシウムからなる粒子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。種晶上で晶析反応が起こりやすいという点、また、生成するペレット12から、より純粋なフッ化カルシウムを回収できるという観点から、フッ化カルシウム（蛍石）が種晶として使用されるのが好ましい。種晶の形状、粒径は、晶析反応槽11内での流速、晶析対象成分の濃度等に応じて適宜設定され、本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。

【0037】晶析被処理水供給ライン13およびカルシウム含有液供給ライン14は晶析反応槽11の任意の部分に接続することができる。本発明の晶析反応装置においては、晶析反応槽11内に上向流を形成すると、効率的に晶析反応を行うことができるという観点から、晶析被処理水供給ライン13およびカルシウム含有液供給ライン14は晶析反応槽11の底部に接続されるのが好ましい。また、図1の態様においては、晶析被処理水供給ライン13およびカルシウム含有液供給ライン14はそれぞれ1つであるが、これに限定されるものではなく、これらが複数設けられていても良い。また、晶析反応槽11にpH調整剤を供給するpH調整剤供給ライン、さらに、晶析反応槽11内のpHをモニターするためのpHメーターが、晶析反応槽11に設置されていても良

い。

【0038】晶析反応槽11は、晶析反応により生じる、フッ素が低減された晶析処理水を該晶析反応槽11の外部に排出する。晶析処理水は、晶析反応槽11における液体の流れに従って任意の部分から排出される。晶析反応槽11内で上向流が形成される場合には、晶析反応槽11の上部から晶析処理水が排出される。図1の態様では、晶析反応槽11の上部から排出される晶析処理水は、晶析処理水排出ライン15を通して排出される。図1の態様においては、処理水循環手段として、晶析処理水排出ライン15から分岐し、晶析反応槽11に連結された晶析処理水循環ライン16が設けられており、該晶析処理水循環ライン16には晶析処理水移送のためのポンプが介装されている。処理水循環手段は、晶析処理水を晶析反応槽11に循環させることにより、晶析反応槽11内に供給された再生廃液を希釈すると共に、カルシウム含有液と再生廃液を混合し、さらに、晶析反応槽11内で所定の流れ、特に上向流を形成させるものである。よって、晶析反応槽11内で上向流が形成される場合には、図1のように、晶析処理水循環ライン16は晶析反応槽11の底部に接続されるような態様が好ましい。

【0039】図1の態様においては、晶析処理水排出ライン15は、フッ素吸着被処理水貯留槽18に連結されており、晶析処理槽11から排出される晶析処理水は、晶析処理水排出ライン15を介してフッ素吸着被処理水貯留槽18に移送され、該フッ素吸着被処理水貯留槽18に貯留される。フッ素吸着被処理水貯留槽18には、フッ素含有排水をフッ素吸着被処理水貯留槽18に供給するフッ素含有排水供給ライン17が設けられており、フッ素吸着被処理水貯留槽18において、晶析処理水とフッ素含有排水が混合される。また、フッ素吸着被処理水貯留槽18は、任意に、貯留された晶析処理水とフッ素含有排水の混合液のpHを調整するためのpH調整剤供給ライン、pHメーターを具備していても良い。フッ素吸着被処理水貯留槽18に貯留された晶析処理水とフッ素含有排水の混合液は、次いで、被処理水供給ライン3を介してフッ素吸着塔1に移送される。これにより、該混合液がフッ素吸着処理され、フッ素が低減された最終処理水が得られる。

【0040】図2に、本発明の排水処理方法の第2の態様のフローを示し、これに基づいて本発明を詳述する。ただし、図2のフローは例示であり、本発明はこの態様に限定されるものではない。図2の態様で使用するフッ素吸着装置および晶析反応装置の詳細については、図1の説明で示した通りである。図2の態様においては、再生廃液貯留槽7に貯留された再生廃液は、pH調整槽9に移送される。pH調整槽9にはフッ素含有排水供給ライン17と、pH調整剤供給ライン10とが接続されており、フッ素含有排水供給ライン17を介してフッ素

含有排水が、またpH調整剤供給ライン10を介してpH調整剤がpH調整槽9に供給される。これにより、pH調整槽9において、pHが所定の範囲に調整された、再生廃液とフッ素含有排水の混合排水が調製される。pH調整槽9には、pH調整のために、pHを測定するためのpHメーターが設けられているのが好ましい。

【0041】次いで、混合排水は晶析被処理水供給ライン13を介して晶析反応槽11に供給され、晶析処理が行われる。晶析処理により生じた晶析処理水は、晶析処理水排出ライン15を介してフッ素吸着被処理水貯留槽18に移送、貯留され、被処理水供給ライン3を介してフッ素吸着塔1に供給される。これにより、該混合排水がフッ素吸着処理され、フッ素が低減された最終処理水が得られる。フッ素吸着被処理水貯留槽18には、貯留している晶析処理水のpHを調整するためのpH調整剤供給ライン、pHメーターなどの手段を設けることも可能である。また、図2の態様においては、晶析処理水排出ライン15と被処理水供給ライン3の間にフッ素吸着被処理水貯留槽18が介装されているが、本発明の第2の態様においては、晶析処理水をフッ素吸着塔に導入できれば良く、晶析処理水排出ライン15と被処理水供給ライン3が直接連結されるような態様も可能である。

【0042】図3に、本発明の排水処理方法の第3の態様のフローを示し、これに基づいて本発明を詳述する。ただし、図3のフローは例示であり、本発明はこの態様に限定されるものではない。図3の態様で使用するフッ素吸着装置および晶析反応装置の詳細については、図1の説明で示した通りである。また、図3の態様では、固液分離処理として凝集沈殿処理が採用されているが、本発明の第3の態様においては、固液分離処理はこの態様に限定されるものでないことは、上述した通りである。図3の態様においては、再生廃液貯留槽7に貯留された再生廃液は、凝集沈殿処理装置を用いて、固液分離処理としての凝集沈殿処理が行われる。再生廃液は凝集槽21に移送され、凝集槽21において必要に応じて、無機凝集剤、有機凝集剤等の凝集剤、および任意にpH調整剤が添加され、再生廃液中に存在するSS成分を含む固形分が凝集される。また、凝集剤、および任意にpH調整剤を添加することにより、再生廃液中に溶存している元素を、難溶性化合物をはじめとするSS成分として析出、凝集させることも可能である。図3の態様においては、凝集槽21は1槽式のものとして図示されているが、これに限定されるものではなく、凝集処理を行うことができるのであれば任意の態様が可能であって、例えば、pH調整槽、凝集槽およびフロック形成槽の3槽から構成される凝集槽も使用可能である。

【0043】凝集槽21で凝集処理された処理水は沈殿槽22に移送され、ここで難溶性化合物をはじめとする固形分が沈殿し、該沈殿物が汚泥として分離され、固形分が低減された固液分離処理水が得られる。本発明にお

ける固液分離処理に使用可能な装置としては、再生廃液に含まれる固形分を固液分離できるものであれば、図3に示される態様に限らず任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。また、使用される装置の種類、形状、大きさなども特に限定されるものではない。次いで、固液分離処理水は晶析反応槽11に供給される。固液分離処理水が晶析反応槽11に供給されるのであれば、その態様は特に限定されるものではないが、固液分離処理水を安定した水質で晶析反応槽11に供給できるという観点から、固液分離処理水は、図3に示されるような中間槽23に一旦貯留された後、晶析被処理水供給ライン13を介して晶析反応槽11に供給されるのが好ましい。また、中間槽23には、貯留している固液分離処理水のpHを調整するためのpH調整剤供給ライン、pHメーターなどの手段を設けることも可能である。

【0044】図3の態様においては、晶析処理水排出ライン15は、フッ素吸着被処理水貯留槽18に連結されており、晶析処理槽11から排出される晶析処理水は、晶析処理水排出ライン15を介してフッ素吸着被処理水貯留槽18に移送され、該フッ素吸着被処理水貯留槽18に貯留される。フッ素吸着被処理水貯留槽18には、フッ素含有排水をフッ素吸着被処理水貯留槽18に供給するフッ素含有排水供給ライン17が設けられており、フッ素吸着被処理水貯留槽18においては、晶析処理水とフッ素含有排水が混合される。また、フッ素吸着被処理水貯留槽18には、任意に、貯留された晶析処理水とフッ素含有排水の混合液のpHを調整するためのpH調整剤供給ライン、pHメーターを具備していても良い。フッ素吸着被処理水貯留槽18に貯留された晶析処理水とフッ素含有排水の混合液は、次いで、被処理水供給ライン3を介してフッ素吸着塔1に移送される。これにより、該混合液がフッ素吸着処理され、フッ素が低減された最終処理水が得られる。

【0045】図4に、本発明の排水処理方法の第4の態様のフローを示し、これに基づいて本発明を詳述する。ただし、図4のフローは例示であり、本発明はこの態様に限定されるものではない。図4の態様で使用されるフッ素吸着装置および晶析反応装置の詳細については、図1の説明で示した通りである。また、図4の態様では、固液分離処理として凝集沈殿処理が採用されているが、本発明の第4の態様においては、固液分離処理はこの態様に限定されるものでないことは、上述した通りである。また、図4の態様における凝集沈殿処理装置の詳細については、図3の説明で示した通りである。図4の態様においては、再生廃液貯留槽7に貯留された再生廃液は凝集沈殿処理装置を用いて、固液分離処理としての凝集沈殿処理が行われる。再生廃液は凝集槽21に移送されて凝集処理され、凝集槽21で凝集処理された処理水は沈殿槽22に移送され、ここで難溶性化合物をはじめ

とするSS成分を含む固形分が沈殿し、該沈殿物が汚泥として分離され、固形分が低減された固液分離処理水が得られる。次いで、固液分離処理水は中間槽23に移送される。中間槽23にはフッ素含有排水供給ライン17が設けられており、フッ素含有排水供給ライン17を介してフッ素含有排水が中間槽23に供給される。これにより、中間槽23において、固液分離処理水とフッ素含有排水とを含む、排水含有固液分離処理水が調製される。中間槽23には、pH調整のために、pH調整剤を供給するためのpH調整剤供給ライン、pHを測定するためのpHメーターが設けられているのが好ましい。

【0046】次いで、排水含有固液分離処理水は晶析被処理水供給ライン13を介して晶析反応槽11に供給され、晶析処理が行われる。晶析処理により生じた晶析処理水は、晶析処理水排出ライン15を介してフッ素吸着被処理水貯留槽18に移送、貯留され、被処理水供給ライン3を介してフッ素吸着塔1に供給され、晶析処理水がフッ素吸着処理されて、フッ素が低減された最終処理水が得られる。フッ素吸着被処理水貯留槽18には、貯留している晶析処理水のpHを調整するためのpH調整剤供給ライン、pHメーターなどの手段を設けることも可能である。また、図4の態様においては、晶析処理水排出ライン15と被処理水供給ライン3の間にフッ素吸着被処理水貯留槽18が介装されているが、本発明の第4の態様においては、晶析処理水をフッ素吸着塔に導入できれば良く、晶析処理水排出ライン15と被処理水供給ライン3が直接連結されるような態様も可能である。

【0047】図5に、本発明の排水処理方法の第5の態様のフローを示し、これに基づいて本発明を詳述する。ただし、図5のフローは例示であり、本発明はこの態様に限定されるものではない。図5の態様で使用されるフッ素吸着装置および晶析反応装置の詳細については、図1の説明で示した通りである。また、図5の態様では、固液分離処理として凝集沈殿処理が採用されているが、本発明の第5の態様においては、固液分離処理はこの態様に限定されるものでないことは、上述した通りである。また、図5の態様における凝集沈殿処理装置の詳細については、図3の説明で示した通りである。図5の態様においては、再生廃液は再生廃液貯留槽7に貯留される。再生廃液貯留槽7にはフッ素含有排水供給ライン17が設けられており、フッ素含有排水供給ライン17を介してフッ素含有排水が再生廃液貯留槽7に供給される。これにより、再生廃液貯留槽7において、再生廃液とフッ素含有排水とを含む混合排水が調製される。再生廃液貯留槽7には、pH調整のために、pH調整剤を供給するためのpH調整剤供給ライン、pHを測定するためのpHメーターが設けられているのが好ましい。調製された混合排水は凝集沈殿処理装置を用いて、固液分離処理としての凝集沈殿処理が行われる。混合排水は凝集槽21に移送されて凝集処理され、凝集槽21で凝集処

理された処理水は沈殿槽 22 に移送され、ここで難溶性化合物をはじめとする SS 成分を含む固形分が沈殿し、該沈殿物が汚泥として分離され、固形分が低減された固液分離処理水が得られる。

【0048】次いで、固液分離処理水は晶析反応槽 11 に供給される。固液分離処理水が晶析反応槽 11 に供給されるのであれば、その態様は特に限定されるものではないが、固液分離処理水を安定した水質で晶析反応槽 11 に供給できるという観点から、固液分離処理水は、図 5 に示されるような中間槽 23 に一旦貯留された後、晶析被処理水供給ライン 13 を介して晶析反応槽 11 に供給されるのが好ましい。また、中間槽 23 には、貯留している固液分離処理水の pH を調整するための pH 調整剤供給ライン、pH メーターなどの手段を設けることも可能である。晶析処理により生じた晶析処理水は、晶析処理水排出ライン 15 を介してフッ素吸着被処理水貯留槽 18 に移送、貯留され、被処理水供給ライン 3 を介してフッ素吸着塔 1 に供給され、晶析処理水がフッ素吸着処理されて、フッ素が低減された最終処理水が得られる。フッ素吸着被処理水貯留槽 18 には、貯留している晶析処理水の pH を調整するための pH 調整剤供給ライン、pH メーターなどの手段を設けることも可能である。また、図 5 の態様においては、晶析処理水排出ライン 15 と被処理水供給ライン 3 の間にフッ素吸着被処理水貯留槽 18 が介装されているが、本発明の第 5 の態様においては、晶析処理水をフッ素吸着塔に導入できれば良く、晶析処理水排出ライン 15 と被処理水供給ライン 3 が直接連結されるような態様も可能である。以下、実施例で本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0049】

【実施例】実施例 1～3 および比較例 1～3

フッ化ナトリウムをフッ素濃度で 500 mg F/L となるように精製水に溶解したものをフッ素含有排水として、図 2 に示す態様の排水処理装置で、フッ素の除去試験を行った。再生廃液としては、フッ素吸着塔から生じる最終処理水中のフッ素濃度が、1.0 mg F/L となった場合に吸着処理を停止させ、再生剤として、0.6 % NaOH を 9 L/サイクル、0.2 % HCl を 5 L/サイクルの量で用い、さらに洗浄のため精製水を用いて再生処理を行うことにより、1 サイクルあたり 26 L の

再生廃液が回収された。晶析反応槽としては、内径 50 mm × 高さ 2500 mm の円柱型アクリルカラムを使用した。晶析部には種晶として蛍石 (98.0 % フッ化カルシウム含有) を充填量 1000 mL で充填した。晶析反応槽に供給される混合排水のうち、フッ素含有排水の流量は 17.0 L/時間、再生廃液の流量は 2.6 L/時間であった。すなわち、1 回の再生処理で得られた再生廃液は、10 時間かけてフッ素含有排水に混合され、晶析処理が行われた。フッ素吸着塔としては、内径 30 mm × 高さ 1500 mm の円柱型アクリルカラムを使用し、フッ素吸着剤としては、ジルコニウム系フッ素吸着剤を充填量 0.7 L で充填して使用した。

【0050】また、晶析処理における晶析処理水の循環量は 58.9 L/時間であった。カルシウム含有液として、10 % 塩化カルシウムを 0.46 L/時間で、晶析反応槽に供給した。pH 調整剤として、塩酸または水酸化ナトリウムを使用して、各実施例および比較例において、pH 調整槽の pH (すなわち、混合排水の pH) および晶析反応槽内の pH を表 1 に示されるように調整した。フッ素含有排水と再生廃液が混合される pH 調整槽は 10 L であった。上記条件で 400 時間、装置の運転を行い、この間の再生廃液の水質を分析したところ、平均濃度として、再生廃液はフッ素 75 mg F/L、SS 150 mg/L を含んでいた。排水処理開始から、400 時間後の晶析処理水について、含まれるフッ素の濃度を測定した。なお、ここでのフッ素濃度は、晶析処理水に酸を添加して、これら処理水中の微細粒子を溶解した後、該溶解液中のフッ素濃度を測定することにより得られるトータルフッ素濃度である。また、400 時間の処理における、フッ素吸着塔の再生回数をカウントし、再生頻度として、1 サイクルでフッ素吸着処理可能な時間を算出した (時間/サイクル)。また、晶析反応槽において形成されたペレットを回収し、ペレット中のフッ化カルシウムの含有率を測定した。なお、フッ化カルシウムの含有率の測定は、ペレットを酸で溶解した後にランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づいてフッ素含有率を測定し、フッ化カルシウム含有率に換算することにより行われた。これら、pH 調整槽および晶析反応槽での pH、並びに測定結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

	混合排水のpH	晶析反応槽内pH	晶析処理水中の トータルF濃度	フッ素吸着塔 再生頻度	ペレット中の CaF ₂ 含有量
	(pH)	(pH)	(mgF/L)	(時間/サイクル)	(%)
実施例1	3	5	10	16	98.5
実施例2	5	5	10	16	98.2
実施例3	5	7	12	14	97.5
比較例1	7	5	14	12	98.3
比較例2	7	7	20	9	95.4
比較例3	9	5	25	7	94.5

【0052】実施例1～3の結果から明らかなように、再生廃液を含む混合排水のpHが3～5の範囲に調整される場合には、比較例1～3のようなpHが7以上の場合に比べて、晶析処理水中のトータルフッ素濃度が低減されており、さらに、晶析処理により形成されるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウム純度が97.5%以上の高純度であった。また、表1には示されていないが、実験期間中、実施例1～3においては、混合排水中のSS濃度は10mg/L以下に維持されていた。これにより、本発明の方法は、より高純度のフッ化カルシウムペレットを回収できる方法であることが明らかとなった。また、実施例1～3においては比較例1～3よりも、1サイクルあたりのフッ素吸着処理可能な時間が長く、これは装置の総運転時間あたりのフッ素吸着処理時間を長くすることができるとともに、再生廃液量も低減できることを示しており、本発明の排水処理方法では、効率の良いフッ素除去処理が可能であることも明らかとなった。

【0053】実施例4および比較例4

実施例4として、フッ化ナトリウムをフッ素濃度で500mgF/Lとなるように精製水に溶解したものをフッ素含有排水として、図4に示す態様の排水処理装置で、フッ素の除去試験を行った。比較例4においては、再生廃液の固液分離処理を行わなかった以外は、実施例4と同じ条件でフッ素の除去試験が行われた。再生廃液としては、フッ素吸着塔から生じる最終処理水中のフッ素濃度が、1.0mgF/Lとなった場合に吸着処理を停止させ、再生剤として、0.6%NaOHを9L/サイクル、0.2%HC1を5L/サイクルの量で用い、さらに洗浄のため精製水を用いて再生処理を行うことにより、1サイクルあたり26Lの再生廃液が回収された。凝集沈殿処理装置としては、凝集槽は1L、沈殿槽は内径100mm×高さ1000mmの容量のものを使用した。凝集処理は、まず、再生廃液のpHを塩酸を使用して、pH7に調整し、次いで、凝集剤として、アニオン系高分子凝集剤である、オルフロクOA-23（ポリアクリルアミド系：オルガノ株式会社製）を、該再生廃液に対して1mg/Lの量で添加して行い、次いで、固形分を沈殿槽で沈殿除去して、固液分離処理水を得た。晶析反応槽としては、内径50mm×高さ2500mm

の円柱型アクリルカラムを使用した。晶析部には種晶として蛍石（98.0%フッ化カルシウム含有）を充填量1000mLで充填した。晶析反応槽に供給される排水含有固液分離処理水のうち、フッ素含有排水の流量は17.0L/時間、固液分離処理水の流量は2.6L/時間であった。すなわち、1回の再生処理で得られた再生廃液は、10時間かけてフッ素含有排水に混合され、晶析処理が行われた。フッ素吸着塔としては、内径30mm×高さ1500mmの円柱型アクリルカラムを使用し、フッ素吸着剤としては、ジルコニウム系フッ素吸着剤を充填量0.7Lで充填して使用した。

【0054】また、晶析処理における晶析処理水の循環量は58.9L/時間であった。カルシウム含有液として、10%塩化カルシウムを0.46L/時間で、晶析反応槽に供給した。pH調整剤として、塩酸または水酸化ナトリウムを使用して、実施例4および比較例4において、晶析反応槽内のpHを5に調整した。フッ素含有排水と固液分離処理水が混合される中間槽は10Lであった。上記条件で400時間、装置の運転を行い、この間の再生廃液の水質を分析したところ、平均濃度として、再生廃液はフッ素75mgF/L、SS150mg/Lを含んでいた。排水処理開始から、400時間後の晶析処理水について、含まれるフッ素の濃度を測定した。なお、ここでのフッ素濃度は、晶析処理水に酸を添加して、これら処理水中の微細粒子を溶解した後に、該溶解液中のフッ素濃度を測定することにより得られるトータルフッ素濃度である。また、400時間の処理における、フッ素吸着塔の再生回数をカウントし、再生頻度として、1サイクルでフッ素吸着処理可能な時間を算出した（時間/サイクル）。また、晶析反応槽において形成されたペレットを回収し、ペレット中のフッ化カルシウムの含有率を測定した。なお、フッ化カルシウムの含有率の測定は、ペレットを酸で溶解した後に、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づいてフッ素含有率を測定し、フッ化カルシウム含有率に換算することにより行われた。これら、pH調整槽および晶析反応槽でのpH、並びに測定結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

	凝集沈殿槽の 有無	再生廃液のpH (pH)	晶析反応槽内pH (pH)	晶析処理水中の トータルF濃度 (mgF/L)	フッ素吸着塔 再生頻度 (時間/サイクル)	ペレット中の CaF ₂ 含有量 (%)
実施例4	あり	7	5	10	16	98.5
比較例4	なし	7	5	14	12	96.3

【0056】実施例4の結果から明らかなように、再生廃液が固液分離処理された後に晶析処理される場合には、固液分離処理が行われない比較例4と比べて、晶析処理水中のトータルフッ素濃度が低減されており、さらに、晶析処理により形成されるフッ化カルシウムペレット中のフッ化カルシウム純度が高純度であった。これにより、本発明のこの態様は、より高純度のフッ化カルシウムペレットを回収できる方法であることが明らかとなった。また、実施例4においては比較例4よりも、1サイクルあたりにフッ素吸着処理可能な時間が長く、これは装置の総運転時間あたりのフッ素吸着処理時間を長くすることができるとともに、再生廃液量も低減できることを示しており、本発明の排水処理方法では、効率の良いフッ素除去処理が可能であることが明らかとなった。さらに、実施例4においては、実施例1～3と同等の結果が得られ、このことから、再生廃液を固液分離処理することは、再生廃液のpHの調整と同程度の効果を奏することが明らかとなった。

【0057】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明は、晶析処理およびフッ素吸着処理を用いた、フッ素含有排水の処理方法において、SS成分および/またはSSを形成し得る元素を含むフッ素吸着剤の再生廃液からフッ素をフッ化カルシウムとして回収し、フッ素が低減された最終処理水を生じさせるにあたり、再生廃液、または該再生廃液を含む混合排水を、SS成分が実質的に析出しないpHに調整した後に晶析処理することにより、高純度のフッ化カルシウムペレットの回収を可能にするという有利な効果を有する。また、フッ素吸着剤の再生頻度を低減させることにより、装置の総運転時間あたりのフッ素吸着処理時間を長くことができると共に、再生廃液の発生量を低減させることにより、フッ素含有排水の処理方法全体の処理効率を向上させることを可能にするという有利な効果を有する。また、本発明は、晶析処理およびフッ素吸着処理を用いた、フッ素含有排水の処理方法において、SS成分および/またはSSを形成し得る元素を含むフッ素吸着剤の再生廃液からフッ素をフッ化カルシウムとして回収し、フッ素が低減された最終処理水を生じさせるにあたり、再生廃液を晶析処理する前に固液分離処理することにより、高純度のフッ化カルシ

ウムペレットの回収を可能にするという有利な効果を有する。また、フッ素吸着剤の再生頻度を低減させることにより、装置の総運転時間あたりのフッ素吸着処理時間を長くことができると共に、再生廃液の生成を低減させることにより、フッ素含有排水の処理方法全体の処理効率を向上させることを可能にするという有利な効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のフッ素含有排水の処理方法の第1の態様を示す概略図である。

【図2】 図2は、本発明のフッ素含有排水の処理方法の第2の態様を示す概略図である。

【図3】 図3は、本発明のフッ素含有排水の処理方法の第3の態様を示す概略図である。

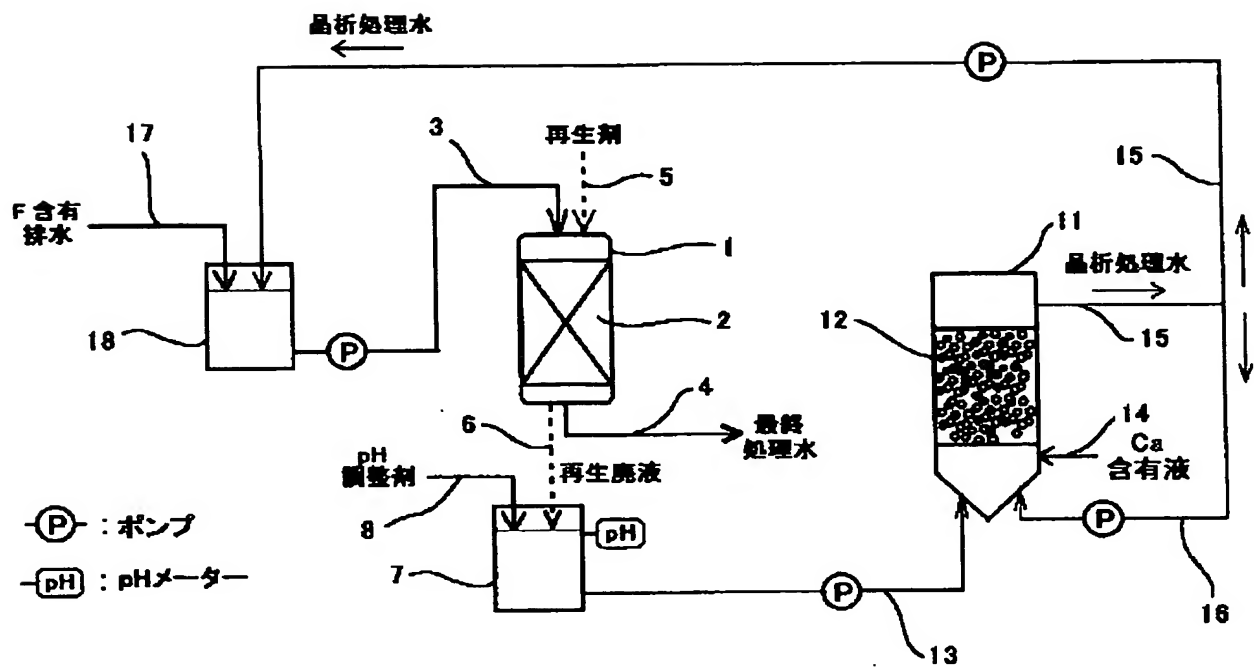
【図4】 図4は、本発明のフッ素含有排水の処理方法の第4の態様を示す概略図である。

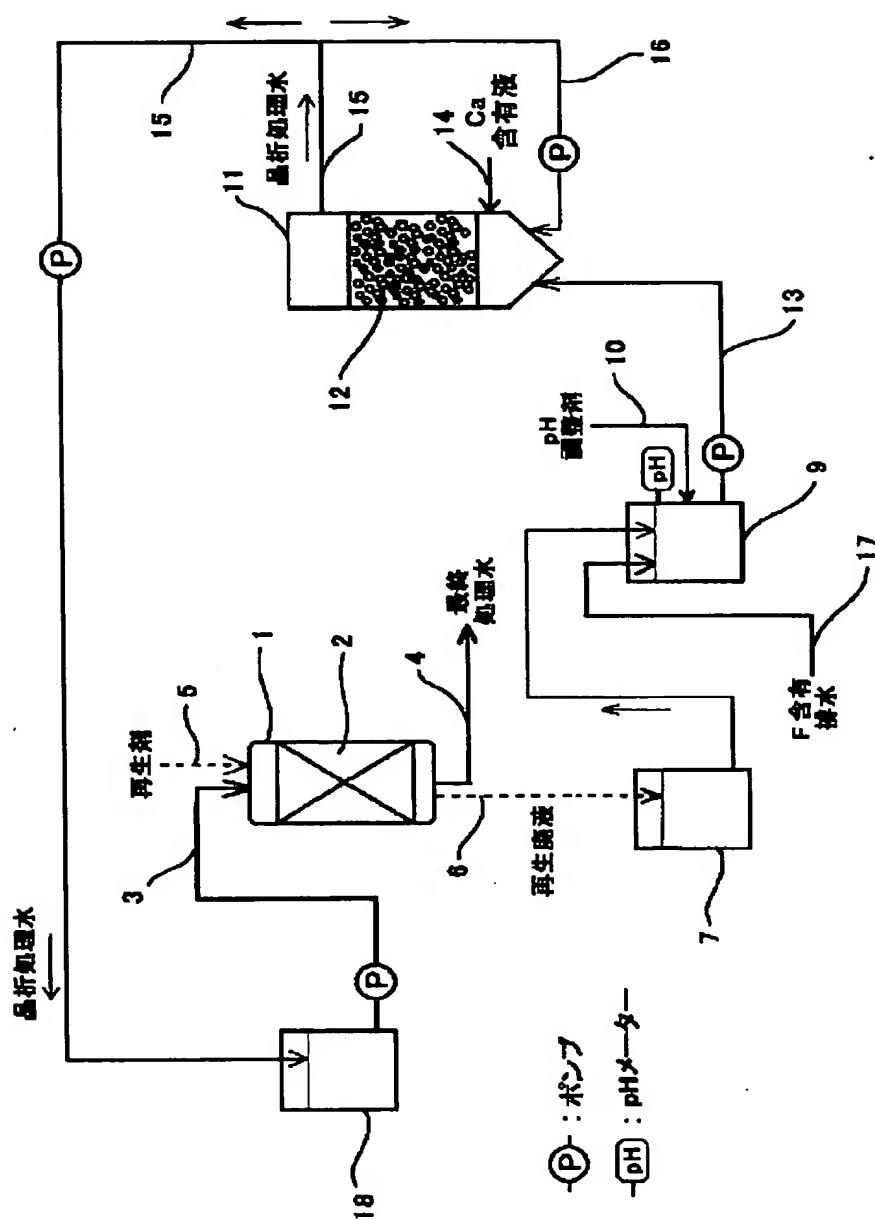
【図5】 図5は、本発明のフッ素含有排水の処理方法の第5の態様を示す概略図である。

【符号の説明】

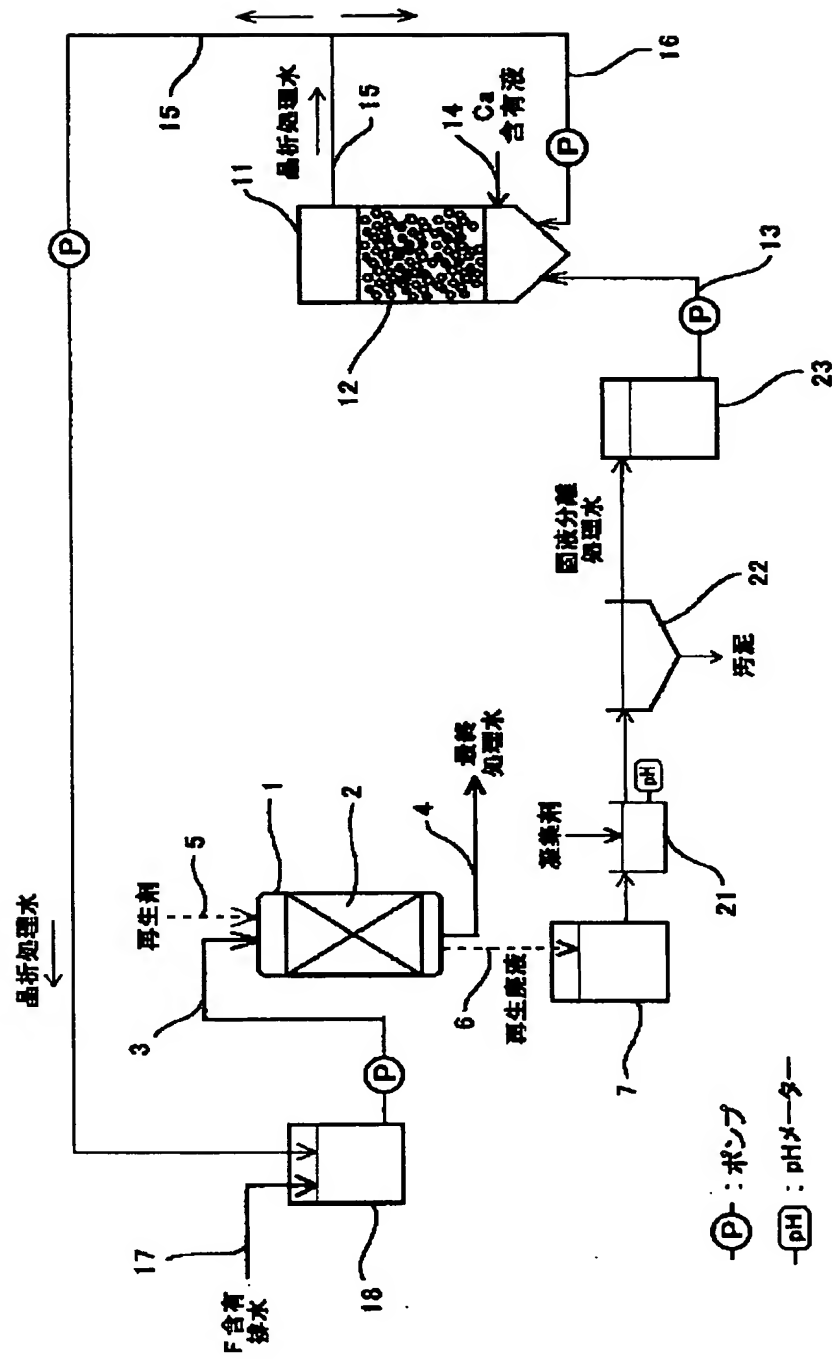
- 1 フッ素吸着塔
- 2 フッ素吸着剤
- 3 被処理水供給ライン
- 4 最終処理水排出ライン
- 5 再生剤供給ライン
- 6 再生廃液排出ライン
- 7 再生廃液貯留槽
- 8 pH調整剤供給ライン
- 9 pH調整槽
- 10 pH調整剤供給ライン
- 11 晶析反応槽
- 12 フッ化カルシウムペレット
- 13 晶析被処理水供給ライン
- 14 カルシウム含有液供給ライン
- 15 晶析処理水排出ライン
- 16 晶析処理水循環ライン
- 17 フッ素含有排水供給ライン
- 18 フッ素吸着被処理水貯留槽
- 21 凝集槽
- 22 沈殿槽
- 23 中間槽

【図1】

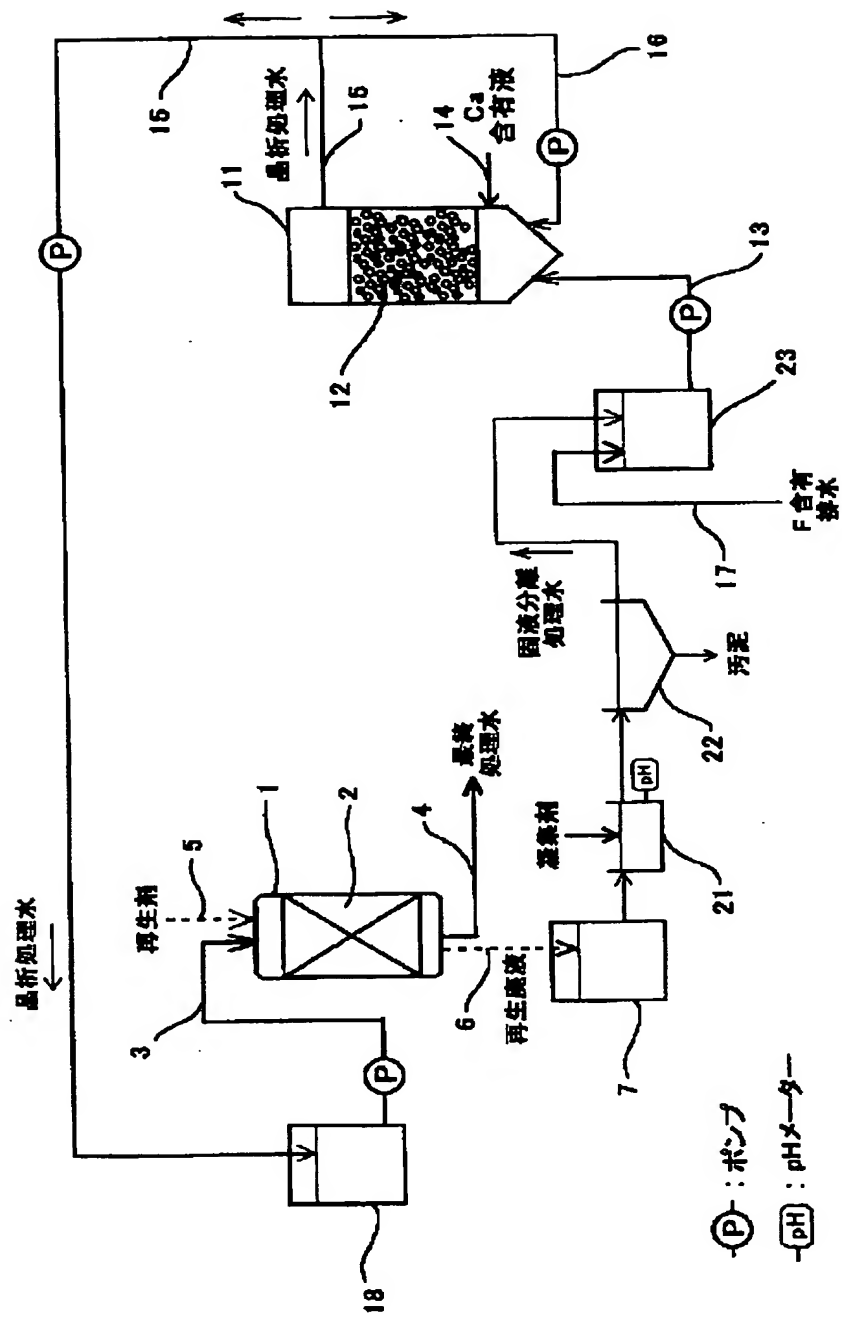


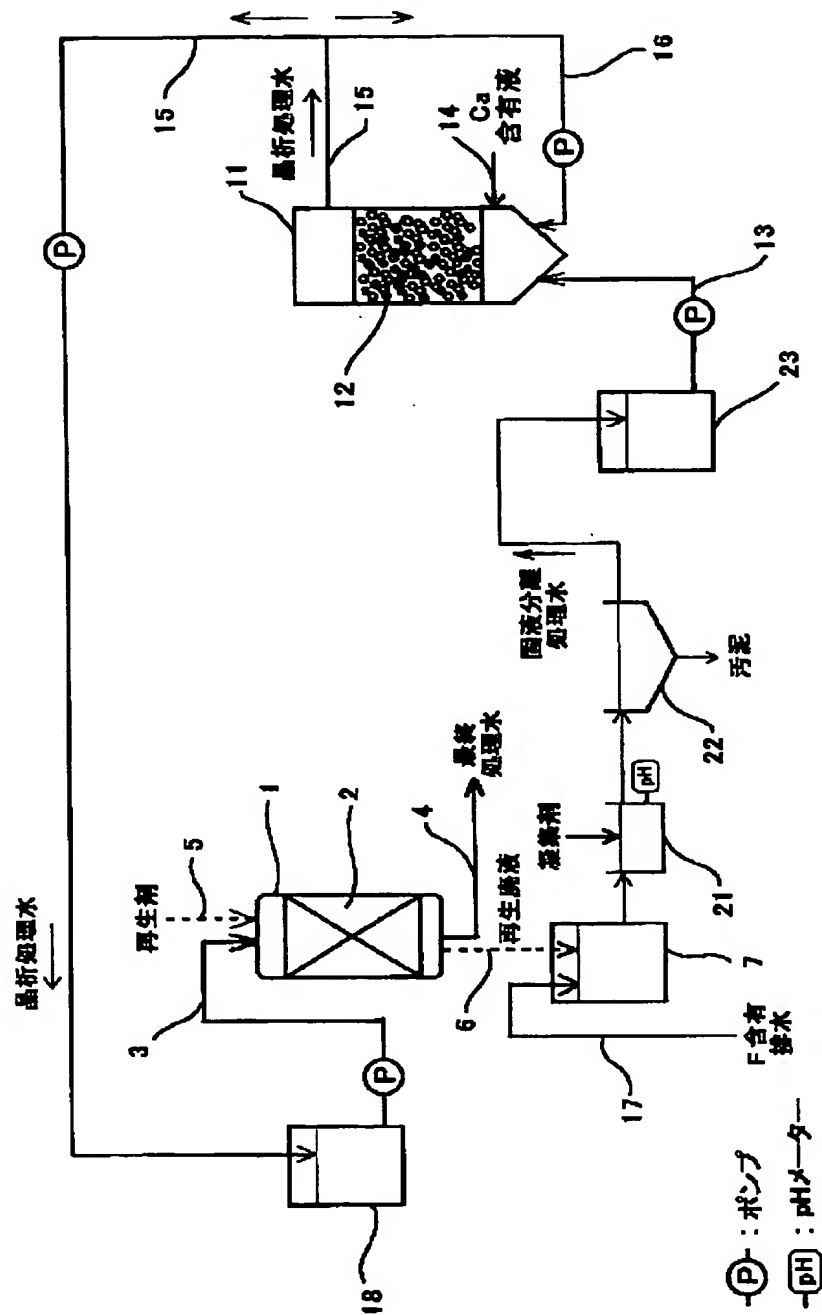


【図3】



【図4】





J

1/58

1/58

M

Fターム(参考) 4D015 BA19 BB06 BB12 CA20 DA04
DA05 DA13 DC06 DC07 DC08
EA12 EA32 FA02 FA11
4D024 AA04 AB11 BA13 BA14 BC01
CA01 DA08 DB05 DB12
4D038 AA08 AB41 BA02 BA04 BA06
BB06 BB09 BB18